PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENEEHEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER

Patent number: JP52000887
Publication date: 1977-01-06
Inventor: SAKAI SHIYOUJI; ADACHI HOKIO
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- international: C08F2/16; C08F2/38; C08F4/34; C08F214/26
- european:
Application number: JP19750078325 19750623
Priority number(s): JP19750078325 19750623

Abstract not available for JP52000887

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

JP52000887

Publication Title:

PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE COPOLYMER

Abstract:

PURPOSE:To prepare a tetrafluoroethylene-hexafluoroethylene copolymer having such as excellent heat stability that the melt viscosity will not decrease even at a temperature over 400 deg.C, by copolymerizing the monomers in suspension in the presence of a specific polymerization initiator and a molecular weight modifier.

Data supplied from the esp@cenet database - http://ep.espacenet.com

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52－887

㊸公開日 昭52.(1977) 1.6

㉑特願昭 50－78325

㉒出願日 昭50.(1975) 6.23

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 7342 45
6779 45
6779 45
7342 45

㊷日本分類
26(3)C121
26(3)C12
26(3)A14
26(3)A102
26(3)A273.1

㊶Int.Cl²
C08F214/26
C08F 2/16
C08F 2/38
C08F 4/34//
(C08F214/26
C08F214/28)

(2,000円)

特許願

昭和50年6月23日

特許庁長官 殿

1.発明の名称
テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

2.発明者
住所 大阪府摂津市千里丘400番地
氏名 酒井正二 (ほか1名)

3.特許出願人
住所 大阪府大阪市北区梅田8番地 新阪急ビル
名称 (285) ダイキン工業株式会社
代表者 山田稔

4.代理人 〒541
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪(06)262－5521
氏名 弁理士(6214) 青山葆 (ほか1名)

明細書

1.発明の名称

テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

2.特許請求の範囲

重合開始剤として一般式：

$$X-C_mF_{2m}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_nF_{2n}-X'$$

(ただしXおよびX'はそれぞれHまたはFを意味する。XがHのときmは4～10の整数であり、Fのときmは3～7の整数である。X'がHのときnは4～10の整数であり、Fのときnは3～7の整数である。)で示されるジ(フルオロアシル)パーオキサイド、分子量調節剤として炭素数3～15の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを懸濁共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

3.発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレン(以下TFEという。)とヘキサフルオロプロピレン(以下HFPという)共重合体の製造法、特に熱安定性にすぐれたTFE－HFP共重合体を効率的に製造する方法に関する。

本発明の主な目的は、400℃以上にも達する高温領域においても溶融粘度の低下を起さない、熱的に極めて安定なTFE－HFP共重合体の効率的な製造方法を提供することにある。

従来より公知である、過硫酸アンモニウムを重合開始剤とする乳化重合によつて得られるTFE－HFP共重合体には、加熱成形時に溶融粘度の上昇や着色などポリマー末端の不安定性に起因する欠陥が認められ、これらの解決策としてたとえば重合開始剤としてジ(クロロフルオロアシル)パーオキサイド〔特公昭47－44031号〕やジ(フルオロアシル)パーオキサイド〔特公昭49－28675号〕を使用する方法が提案されている。

ところで、ＴＦＥ－[redacted]Ｐ共重合体は、一般に３００～３８０℃、場合によつては４４０℃にもおよぶ高温で成形されており、これらの温度領域で熱的に安定であること、特に成形加工性や機械的強度などの点から溶融加熱時に溶融粘度が大きく変化したり、低下したりしないことが要求される。前記した重合開始剤としてジ（クロロフルオロアシル）パーオキサイドを用いる方法は、得られた共重合体について、３００～３８０℃の比較的低温領域における溶融粘度の上昇を避けることはできるが、３８０℃以上の高温領域ではポリマー鎖の分解が起り、溶融粘度が低下するため、この要求を充分には満足することができない。また重合開始剤としてジ（フルオロアシル）パーオキサイドを用いる方法は、通常の条件下では任意の溶融粘度の共重合体を得ることが困難であり、重合開始剤を多量に使用するとか、重合速度を極端に遅くするなど工業的に不利な条件を採用せざるを得ない。

本発明者らは、ＴＦＥ－ＨＦＰ共重合体の製造に見られる上記の[redacted]欠陥を克服すべく種々研究を重ねた結果、特定の重合開始剤と分子量調節剤の存在下、水性媒体中でＴＦＥとＨＦＰを懸濁共重合させることにより、容易に前記目的を達成し得る事実を見出し、本発明を完成させるに至つた。

本発明の要旨は、重合開始剤として一般式：

$$XC_mF_{2m}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_nF_{2n}X'$$

（ただしＸおよびＸ'はそれぞれＨまたはＦを意味する。ＸがＨのときｍは４～１０の整数であり、Ｆのときｍは３～７の整数である。Ｘ'がＨのときｎは４～１０の整数であり、Ｆのときｎは３～７の整数である。）で示されるジ（フルオロアシル）パーオキサイド、分子量調節剤として炭素数３～１５の部分的にフツ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、ＴＦＥとＨＦＰを懸濁共重合させることを特徴とするＴＦＥ－ＨＦＰ共重合体の製造方法に存する。

塩素を有する化合物を重合開始剤ないしは分子量調節剤として用いて得られるＴＦＥ－ＨＦＰ共重合体は３８０℃以上の高温領域において熱劣化を起すのに対し前記の重合開始剤と分子量調節剤を組合せて使用することにより得られたＴＦＥ－ＨＦＰ共重合体は少くとも４００℃までは熱的に充分な安定性を示し、短時間では４４０℃に達する高温度にも耐えるという驚くべき結果を示した。

本発明方法における重合開始剤として使用される前記ジ（フルオロアシル）パーオキサイドの具体例としては、ジ（ω－ハイドロドデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（ω－ハイドロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロオクタノイル）パーオキサイドなどを挙げることができる。

分子量調節剤としては直鎖状、分枝状または環状構造のいずれでも使用でき、たとえばプロパン、ｎ－ブタン、イソブタン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなど、もしくはこれらの部分的にフツ素化されたものが挙げられる。取り扱い上、特に炭素数４～８程度のものが好ましい。炭素数が２またはそれ以下の場合には重合圧力が高くなり過ぎ、１６またはそれ以上の場合には分子量調節効果が低くなり、いづれも本発明方法における使用には適さない。また、不飽和結合を有するものもポリマー主鎖中に導入された場合熱安定性を著るしく阻害するので好ましくない。

重合開始剤および分子量調節剤の使用量はその種類によつても異るが、通常はモノマー（ＴＦＥ＋ＨＦＰ）１０万重量部に対しそれぞれ１０～５０００重量部および１～１００００重量部の範囲で使用する。

本発明の重合反応は自体常套の方法によつて実施すればよい。たとえば撹拌機つきのオートクレーブに水を仕込み、これに先ずＨＦＰを圧入した後、必要量のＴＦＥを圧入し、重合開始剤と分子量調節剤を加えて撹拌しつつ重合を開始する。重合の進行と共に圧力が低下するから、低下した圧力を補うようにＴＦＥを圧入し、目的量の重合体

が生成するまで重合を続[redacted]重合の際の撹拌速度が低いと添加圧入する[redacted]Eの単量体液相への溶解が不充分であるから、あまり低い速度は好ましくない。重合終了後は残留する単量体を放出し、得られた重合体を温水で充分洗浄し、乾燥する。以上のようにして得られるＴＦＥ－ＨＦＰ共重合体は粒状、粉末ないしは微粉末である。なお上記の共重合は必要に応じ乳化剤など他の添加剤の存在下で行うこともできる。

本発明によつて得られた共重合体は、圧縮成型、押出成型、射出成型、流動浸漬塗装などあらゆる溶融加工法によつてこれを加工することができ、酸化剤、還元剤、溶剤、薬品類に接すると否とを問わず、高温から極低温にわたる広範囲の温度条件下で安定であり、電気的、機械的および化学的用途に成型品として使用することができる。

以下に実施例比較例および試験例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲がこれらにより何ら制限を受けるものでないことは明らかである。なお、部とあるのはすべて重量部である。また、生[redacted]ポリマーのＨＦＰ含有量(%)は厚さ約4.0μのフィルムの赤外線吸収スペクトルによつて９８０cm^{-1}の波数における吸光度を２３５０cm^{-1}の波数における吸光度で割つた値を3.2倍した数値で示した。なおまた、比溶融粘度は高化式フローテスターを用いて求めたもので、ポリマーを内容9.5㎜のシリンダーに装填し、温度３８０℃に５分間保つたのち、7㎏のピストン荷重下に内容2.1㎜、長さ8㎜のオリフイスを通して押し出し、このときの押出速度（g/分）で５３５１０を割つて得たものである。

実施例１

水３０００部を収容出来るジヤケツトつき撹拌式ＳＵＳ－３２オートクレーブに脱ミネラル、脱空気した純水１０００部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後これを排除し、これに先ずＨＦＰ１０００部、次いでＴＦＥ１００部を圧入し、温度を２０℃に調節して、撹拌を開始した。これに重合開始剤としてジ（ω－ハイドロドデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド2.8部および分子量調節剤としてｎ－ペンタン0.1部を加えた。反応は直ちに始まつた。反応中、圧力の降下に応じてＴＦＥを逐次追加し、一定圧力を保つようにした。かくして5時間反応を行つた後モノマーをパージしたところ、粒状粉末が生成していた。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、温度１２０℃の乾燥機で２４時間乾燥し、ポリマー１６５部を得た。該ポリマーはＨＦＰ含有量9.8％、比溶融粘度8.7×10^4ポイズであつた。

実施例２

分子量調節剤としてｎ－ブタン0.０８部を使用したほかは実施例１と同様に重合を行い、ＨＦＰ含有量１０.２％、比溶融粘度3×10^4ポイズのポリマー１２５部を得た。

実施例３

重合開始剤としてジ（パーフルオロオクタノイル）パーオキサイド2.5部、分子量調節剤としてｎ－ヘプタン0.2部を使用したほかは実施例１と同様に重合を行い、ＨＦＰ含有量１０.０％、比溶融粘度4.0×10^4ポイズのポリマー１７０部を得た。

実施例４

分子量調節剤として1,1,1,4,4,4－ヘキサフルオロブタン5部を使用したほかは実施例１と同様に重合を行い、ＨＦＰ含有量１０.４％、比溶融粘度8.3×10^4ポイズのポリマー２１６部を得た。

比較例１

分子量調節剤として四塩化炭素３０部を使用したほかは実施例１と同様に重合を行い、ＨＦＰ含有量9.8％、比溶融粘度9×10^4ポイズのポリマー２９８部を得た。

比較例２

分子量調節剤を用いず純水の代りにトリクロロトリフルオロエタン１５００部を使用したほかは実施例１と同様に重合を行い、ＨＦＰ含有量１０.０％、比溶融粘度2.8×10^5ポイズのポリマー３００部を得た。

比較例３

重合開始剤としてジ（トリクロロオクタフルオ

ロヘキサノイル）パー[redacted]イド3.2部を使用し、分子量調節剤を用いないほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.9%、比溶融粘度3.2×10^5 ポイズのポリマー282部を得た。

比較例4

重合開始剤としてジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド3.2部、分子量調節剤として四塩化炭素30部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量10.1%、比溶融粘度6.5×10^4 ポイズのポリマー280部を得た。

比較例5

重合開始剤としてジ（ω—ハイドロデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド6.8部を使用し、分子量調節剤を用いないほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.9%、比溶融粘度6.5×10^4 ポイズのポリマー285部を得た。

比較例6

分子量調節剤としてメタン1部を使用したほかは実施例1と同様に重合を行い、HFP含有量9.9%、比溶融粘度2[redacted]10^5 ポイズのポリマー240部を得た。

試験例1

実施例1および比較例1, 2, 3, 4ならびに5で得られたポリマーを空気中で380℃に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第1図に示す。比較例1, 2, 3および4のポリマーでは明らかに比溶融粘度の低下が認められるが、実施例1および比較例5のポリマーでは5時間に及ぶ熱処理でも何らの変化も認められない。

試験例2

実施例1および比較例1, 2, 3, 4ならびに5で得られたポリマーを空気中で400℃に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第2図に示す。比較例1, 2, 3, および4のポリマーでは熱劣化による比溶融粘度の低下が認められるが、実施例1および比較例5のポリマーではそのような低下が認められず、1時間に及ぶ熱処理にも耐える。

試験例3

実施例1および比較例1, 2ならびに5で得られたポリマーを空気中で440℃に加熱し、それらの比溶融粘度の時間による変化を第3図に示す。比較例1および2のポリマーでは著しい熱劣化が認められる。比較例5および実施例1のポリマーにも熱劣化は認められるが、分子量調節を行わない前者に比しこれを行つた後者では緩やかで、短時間の成形には耐え得ることが理解できる。

試験例4

実施例1および比較例4のポリマーについて、400℃、40分間の熱処理の前後における降伏強度、破断強度および伸度を測定した。

測定方法は次のとおりである。

まず、試料粉末15gを直径80mmの円筒金型に充填し、これを電気炉に入れ、360℃に30分間保持する。ついで、60Kg／cm^2の加圧下、同温度に1分間保持したのち、加圧下で水冷し、厚さ約1.2～1.3mmのシートを得る。このシートより、JIS K－6301にもとづく引張試験用試験片（ダンベル）を調製する。このダンベルを引張試験機（新興通信社製TOM－200D形万能引張圧縮試験機）にチャック間距離40mmで挟持させ、25℃で引張速度200mm／分で引張り、応力を自動記録して、降伏点の引張強度と破断点の引張強度を求める。

結果を第1表に示す。この結果から、比較例4のポリマーは熱処理によりその物質的性質が劣化するが実施例1のポリマーでは殆ど劣化の認められない事実が理解できる。

第1表

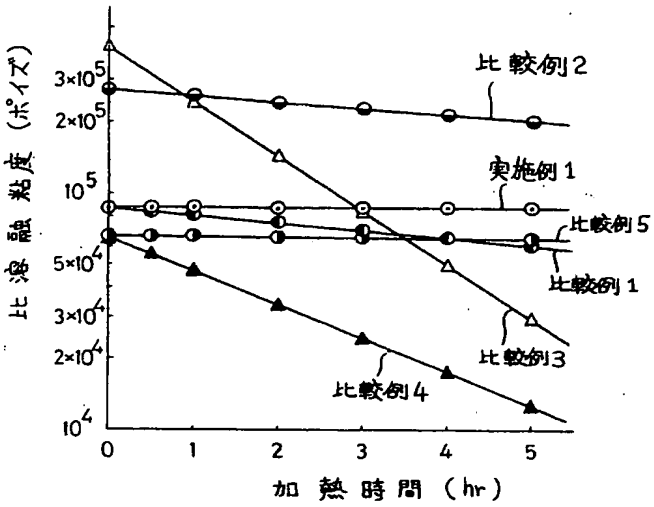
	熱処理前			熱処理後		
	降伏強度 (Kg/cm^2)	破断強度 (Kg/cm^2)	伸度 (%)	降伏強度 (Kg/cm^2)	破断強度 (Kg/cm^2)	伸度 (%)
実施例1	140	241	370	141	246	378
比較例4	141	232	372	154	170	162

4.図面の簡単な説明

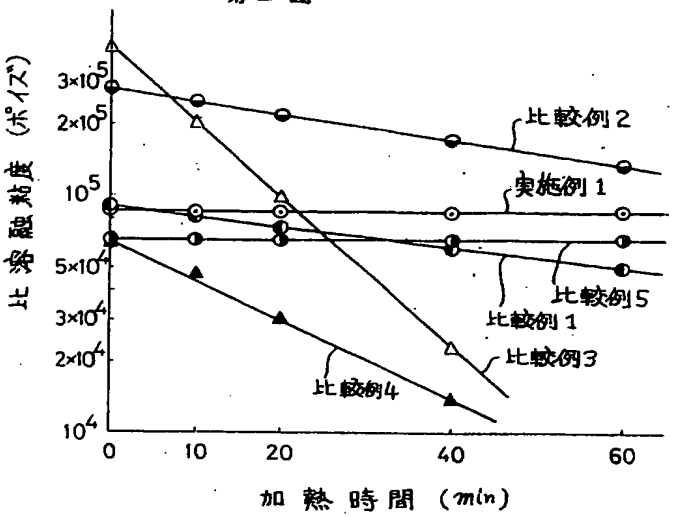
第1図、第2図および第3図はそれぞれ380℃、400℃および440℃における実施例および比較例で得られたTFE—HFP共重合体の比溶融粘度の熱処理時間による変化を示すグラフである。

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - http://www.sughrue.com

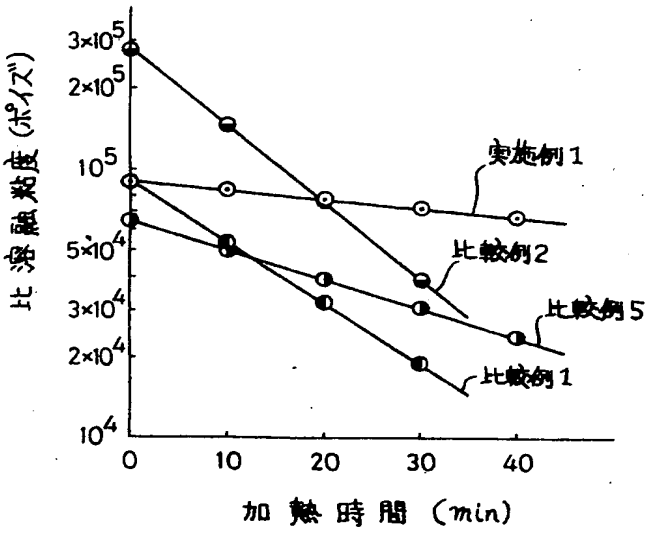
第1図



第2図



第3図



5. 添附書類の目録

(1)	明細書	1 通
(2)	図面	1 通
(3)	委任状	1 通
(4)	願書副本	1 通

6. 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者
住所 大阪府高槻市北昭和町23－21
タカツキシキタショウワチョウ
氏名 足立登起夫
アダチトキオ

(2) 代理人 〒541
住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内
電話 大阪 (06) 262－5521
氏名 弁理士（6852） 田村恭生

手続補正書（自発）

昭和50年10月18日

特許庁長官　殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第 078325 号

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所　大阪府大阪市北区梅田8番地　新阪急ビル

（285）ダイキン工業株式会社

名称　代表者　山田稔

4. 代理人

住所　大阪府大阪市東区本町2—10　本町ビル内

氏名　弁理士（6214）青山葆ほか1名

5. 補正命令の日付　（自発）

6. 補正の対象　明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

明細書中、次の箇所を補正します。

(1) 4頁3行および下から4行

「懸濁」とあるを削除。

(2) 4頁下から2行

「塩素」とあるを「フッ素以外のハロゲン原子」に訂正。

(3) 7頁9行

「できる。」の後へ次の文章を挿入。

「さらにまた、塩素などフッ素以外のハロゲン原子を有する化合物であつても、反応条件下で連鎖移動能を有しないものや連鎖移動能を有しても得られる重合体の熱安定性を損なわない程度の量でなら添加することができる。」

(4) 8頁7行および9行

「内容」とあるを「内径」に訂正。

(5) 9頁19行

「0.2部」とあるを「0.07部」に訂正。

(6) 10頁4～5行

「1, 1, 1, 4, 4, 4.—ヘキサフルオロブタン」とあるを「1, 1, 1—トリフルオロブタン」に訂正。

(7) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。

（別紙）

1. 重合開始剤として一般式：

$$X-C_mF_{2m}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_nF_{2n}-X'$$

（ただしXおよびX'はそれぞれHまたはFを意味する。XがHのときmは4～10の整数であり、Fのときmは3～7の整数である。X'がHのときnは4～10の整数であり、Fのときnは3～7の整数である。）で示されるジ（フルオロアシル）パーオキサイド、分子量調節剤として炭素数3～15の部分的にフッ素化されていることのある飽和炭化水素の存在下、水性媒体中において、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンを共重合させることを特徴とする、テトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法。

手続補正書（自発）

昭和51年2月18日

特許庁長官　殿

1. 事件の表示

昭和50年特許願第　078325　号

2. 発明の名称

テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所　大阪府大阪市北区梅田8番地　新阪急ビル

名称　(285) ダイキン工業株式会社

代表者　山田　稔

4. 代理人

住所　大阪府大阪市東区本町2—10　本町ビル内

氏名　弁理士 (6214) 青山　葆　ほか1名

5. 補正命令の日付：（自発）

6. 補正の対象：明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書中次の箇所を補正します。

(1) 8頁8行

「7㎏」とあるを「5㎏」と訂正。

以上